

ASSZOCIÁCIÓ VIZSGÁLATA AROMÁS AZOMETINEKNÉL

ELEKTRONGERJESZTÉSI ELNYELÉSI SZINKÉP ALAPJÁN

Szirovicza Lajos

V. évf. vegyész

ÁLTALÁNOS ÉS FIZIKAI KÉMIAI INTÉZET

Bizonyos vegyületeknél a kémiai sajátságokat csak úgy lehet értelmezni, ha feltételezzük, hogy ezek molekulái között, vagy a molekulán belül olyan kötések vannak, amelyek kialakításában a H - atom vesz részt. Ezen vegyületek gőznyomása, oldhatósága, megfelelő oldószerekben az asszociációképzési hajlam, ultraibolya, és különösen infravörös spektruma jellemző.

Már a múlt század végén megállapították, hogy a hidroxil-csoportot tartalmazó vegyületek gőzállapotban, valamint apoláros oldószerekben asszociálva vannak, míg a hidroxilmentes származékaik nem mutatnak ilyen jelenségeket. Azt is észrevették, hogy OH-csoportot tartalmazó anyagok egyes oldószerekben erősen, másokban nem, vagy csak kis mértékben asszociálódnak. Pl. NERNST¹ 1891-ben azt találta, hogy a benzoéssav a poláros vízben nem asszociál, az apoláros benzolban viszont kettős molekulákká asszociál.

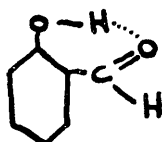
AUWERS² azt tapasztalta, hogy az NH-kötések az asszociációt szintén elősegítik.

Ekkor még az asszociációt a régi kötéselmélettel nem tudták értelmezni.

Később a WERNER³ féle koordinációs elmélettel magyarázták a hidrogénnek, mint kötést létrehozó atomnak a szerepét. A hidrogént mint koordinatív kötésben résztvevő atomot képzeltek el. PFEIFFER, MOORE, WINMILL és HANTZSCH⁴⁻⁶ a hidrogénnek mellékvegyértéket tulajdoni-

tottak és feltételezték, hogy a hidrogénatom megfelelő feltételek mellett belső komplexeket is képezhet.

PFEIFER^{7,8} feltételezte, hogy a szalicilaldehid molekulában az orto helyzetű OH gyök hidrogénje és az aldehid csoport oxigénje között koordinatív kötés jön létre :



1915-ben SIDGWICK⁹, 1919-ben HUGGINS¹⁰ a kötést elektronszerkezeti alapon magyarázta. Ennek az elméletnek az alapjai ma is helytállóak.

A hidrogénatom által létrehozott kötés megjelölésére sokféle elnevezés található az irodalomban.

A legfontosabbak : «hidrogénhid», «koordinatív kötés», hidrogénkötés», «hidroxilkötés».

A hidrogénhid kifejezés különösen találó, mert a kötés tulajdonképpen nem valódi kémiai kötés.

Jelölésmódja nem egységes. Pontokkal és nyilakkal jelölik, ahol a nyíl az elektrópárt adó atomból indul ki.

A kimutatás módszerei : fizikai tulajdonságok mérése /gőznyomás, gásgáspontcsökkenés, stb./elektronelhajlások / PAULING, BROCKWAY/ mérése¹¹. Ma leginkább HILBERT¹² mérései alapján az OH vegyértékrezgések vizsgálatánál a hidrogénhidnak megfelelő felhangot veszik megfigyelés alá és ebből következtetnek a hidrogénhid természetére.

I. A klasszikus vizsgálatok eredményei.

A. Intramolekuláris hidrogén - hid kötés.

Az OH és NH gyököt tartalmazó molekulák asszociációs jelenségei fel foghatók a hidrogén-hid képződés megnyilvánulásaként.

Ennek bizonyítékai :

1. Az asszociáció függ az oldott anyag koncentrációjától.
2. Az asszociáció erőssége az OH és NH kötések erősségétől is függ.

mert ha az OH illetve NH csoport egy molekulában hiányzik az asszociáció benzolban és más apoláros oldószerben nagymértékben lecsökken.

Ha tehát az OH vagy NH gyök hidrogénjét más csoporttal /pl. metil/ kicseréljük, az asszociáció lecsökken. Ez bizonyítja, hogy a H atomnak a két molekula összekapcsolásában fontos szerepe van.

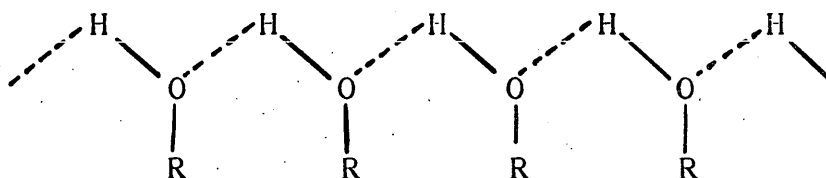
A létrejött kötés tulajdonságait a hidrogén-hid kötés kialakulásához szükséges feltételek vizsgálatával tanulmányozhatjuk. Ezen kívül nézhetjük azt, hogy milyen hatással vannak a hidkötések a vegyületek sajátságaira.

Régebben főleg krioszkópos módszert alkalmaztak az asszociáció kimutatására. Ennek alapját a RAULT törvénytől való eltérés képezte. A folyadékok asszociációjának vizsgálatát az EÖTVÖS törvény alapján végezték.

AUWERS¹³ szerint a H-atom a következő hidkötéseket hozhatja létre :



A molekulák közötti hidrogénhid egész láncmolekula asszociátumot is létrehozhat :



a./ Oldószer hatása az asszociációra.

Szolvatáció.

Az indifferent oldószereknél az asszociáció mértéke más, mint polár oldószerekben, ez azt mutatja, hogy a szolvatációs energia a két típusu oldószernél különböző.

A szolvatációs energia akkor szabadul fel, amikor az oldószer molekulái az oldott anyag OH csoportjával szolvatációs kölcsönhatásba lépnek.

Ez az energia az alkohol benzolos oldatánál 4,4Kcal/mol szolvatált OH csoportonként. Ebből látható, hogy a szolvatációs energia nagyobb lehet az asszociációs energiánál és így nem alakulnak ki a H-hid kötések.

kapcsolt asszociátumok.

A szolvatáció az asszociáció jellegét és fokát is befolyásolja.

b./ Asszociáció tiszta folyadékokban.

A H-hidat képező vegyületeknél a H-hid nemcsak oldatban és gáz-állapotban mutatható ki, hanem a vegyületek homogén folyadékállapotában is.

A folyékony alkohol, oxim, karbonsav stb. hidrogénhidak által összekapcsolt asszociációs komplexek alakjában léteznek. Ezt bizonyítja az, hogy ezeknek a folyadékoknak, azon származékaihoz képest, ahol az oxigén kénnel illetve klorral van kicserélve, anomálisan magas az olvadás és forráspontjuk.

B. Intramolekuláris hidrogénhid kötés.

a./ Az asszociációs és az intramolekuláris H-hid kötés.

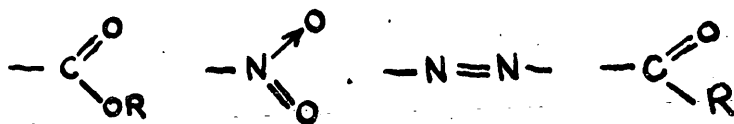
Az eddigiekben olyan vegyületek tulajdonságairól volt szó, amelyek apoláros oldószerekben, mint pl. benzol, ciklohexán, széndiszulfid, széntetraklorid stb. asszociációt mutatnak. Vannak azonban olyan OH tartalmú vegyületek amelyek apoláros oldószerekben nem mutatnak asszociációt. Ilyen pl. a szalicilaldehid.

A szalicilaldehid meta és para származéka erősen asszociál, míg az orto vegyület az asszociáció szempontjából OH mentes anyagként viselkedik.

Ez csak úgy magyarázható, ha feltételezzük, hogy az orto vegyület intramolekuláris H-hidat képez, és ezért nem képződik intermolekuláris asszociátum.

Ebből levonható az a következtetés, hogy a H atom egyszerre nem képezhet inter és intramolekuláris H-hidat.

Ha az aldehid csoport helyére a következő gyököket szubsztituáljuk



gyakorlatilag ugyanilyen jelenséget tapasztalunk.

A $C \equiv N$ - kötésekhez o-helyzetű OH-t tartalmazó vegyületeknél szintén várható az intramolekuláris H-hid kialakulása. Ez a speciális eset vizsgálata volt a feladatom, s a későbbiekben vizsgálataim eredményéről részletesen beszámolok.

Az NH- gyök hidrogénje o-helyzetű csoportokkal /pl. nitró, aldehid, metoxi stb/ H-hidat alkothat.

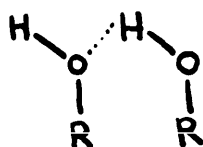
Az NH...N típusu H-hidak általában a molekulán belül nem fordulnak elő.

Az OH és NH csoport legerősebb hidat akkor alkothat, ha az így keletkező gyűrű hatos tagszámu.

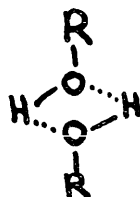
C. Sztérikus faktorok hatása az asszociációra.

Az alkoholoknál a szénlánc növelésével csökken az asszociáció. Legnagyobb a csökkenési tendencia az izo-alkoholoknál.

A sztérikus hatásoktól függ az is, hogy a következő két H-hid típus közül melyik fog kialakulni.



vagy



II. Újabb vizsgálati módszerek.

Az újabb vizsgálati módszerek HILBERT, WULF, HENDRICKS és LIJDEL¹⁴ valamint ERRERA és MOLLET¹⁵ tapasztalatai alapján UV és IR spektrumok vizsgálatán alapulnak.

Az OH csoportnak, amely a klasszikus vizsgálatok alapján H-hidat alkot jellemző sávja van.

A CCl_4 -ben oldott lig alkohol 2.75– 2.77 μ tartományban abszorpciós sávot ad. Ha növeljük az alkohol koncentrációját akkor új jellemző intenzív sáv jelenik meg és az OH sáv maximuma eltolódik hosszabb hullámhossz felé.

A. Intermolekuláris hidrogén-hid kötés vizsgálata, oldatokban.

A zavartalan OH vegyértékrezgés sávja 3640 cm^{-1} -nél van. Növeked-

vő alkoholkoncentrációnál a sáv intenzitása csökken. Ez az asszociátum kialakulására utal. Ha a hőmérsékletet emeljük a sáv intenzitása ismét nő, mivel csökkent az asszociáció. Az asszociáció mértéke a hőmérséklettől függ.

HOYER¹⁶ összegezve az IR vizsgálatok eredményeit a következőket állapította meg.

Molekulák közötti H-hidak akkor keletkeznek, ha egy olyan vegyületet, amely meglehetősen poláros XH- kötést tartalmaz /OH, CH, SH, HCl stb./ olyan oldószerekben oldunk, amelyben O vagy N van. Ezek nemcsak H- hidat, hanem majdnem sóhoz hasonló komplex kötést alkotnak. A laza komplexképződés folytán az XH csoportok vegyértékrezgései csökkennek, mivel a zavart XH csoportok erősebben abszorbeálnak, mint a zavartalanok.

VENKATESWARAN¹⁷ azt találta, hogy egy H-hid kialakulásakor az XH csoport vegyértékrezgésének eltolódása annál nagyobb minél polárosabb a H-hid kötésben résztvevő XH.

B. Intramolekuláris H-hid kötések vizsgálata infravörös szinkép alapján.

Az OH csoportot tartalmazó molekuláknál az intramolekuláris H-hid jelenlétének kritériuma az, hogy az OH rezgés alaprezgése 2,72–2,75 μ -ig /3680–3640 cm^{-1} / valamint az asszociációs kötés első felharmónikusa hiányozzon.

C. A H-hid kötés szilárdsága.

A H-hid kötés szilárdságának jellemzésére a vegyületek szublimációs, párolgás és elegyítési hőit adják meg, valamint az oldatban kialakult egyensúly hőmérsékleti koeficienséből számított ΔH és ΔU értékeit adják meg.

Az intermolekuláris H-hidak energiája 4,5–6,7 Kcal/mol között változik. A belső H-hidak energiái még kevésbé ismertek.

A kötésenergiák hőmérsékleti függésének vizsgálatából kitűnik, hogy magasabb hőmérséklet inkább a molekulák közötti H-hidak kialakulásának kedvez.

E. A II-hidban lévő kötésállapot.

A H-hid képződésének okairól és létrehozó erőiről három féle elképzelés van.

Az első elképzelés szerint a hidban résztvevő II elektronpárokat gyűjt maga köré arról az atomról amely a II-hid kötésben résztvesz. Ez a felfogás a PAULI elv alapján nem lehetséges, mert a K héj fel van töltődve és alapállapotban kettőnél több elektront nem tartalmazhat.

A másik elképzelés szerint a H-kötés energiája a kvantummechanikai rezonanciának, molekulától molekuláig terjedő különböző határállapotaiából tevődik össze. Ez a módszer nehézkes és sok dolgot nem tud magyarázni.

A harmadik felfogás szerint a II-hid kötés elektrosztatikus alapon magyarázható.

Összefoglalva megállapítható, hogy az utóbbi két magyarázat létező, de az utóbbi vizsgálatok alapján úgy látszik, hogy a legjobb közelítést az elektrosztatikus elmélet ad.

Az elektrosztatikus elmélet szerint a kialakult kötés ionos jellegű.

F. Elektrolitos disszociáció és a II-hid kötés.

A H-hid által asszociátumot képző molekulák nempoláros oldószerben oldva mindig vezetőképességet mutattak. Az áramszállítást itt is ionok végzik. A vezetőképesség az ROH oldószer rendszernél a higítással exponenciálisan csökken, ami ellentétben áll a vizes oldatoknál tapasztaltakkal. Ez a vezetőképesség végtelen higítás esetén se mutat határértéket.

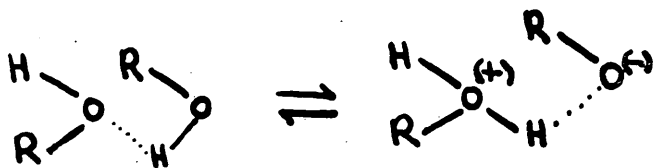
Az anomális viselkedés okai :

1./ Az elektrolitos disszociáció monomolekulás míg itt bimelekulációs disszociáció van. Egy ROH molekula tehát csak egy aniont vagy egy kationt szolgáltat.

2. / Az oldószerben ionok és a legkülönbözőbb nagyságu asszociációs komplexek vannak jelen, amelyek IR szinkép alapján kimutathatók.

3./ A disszociáció a tömeghatás törvényének engedelmeskedő oxán-

oxónium forma egyensúlyára vezethető vissza.



KISÉRLETI RÉSZ

Az ultraibolya elnyelési szinkép meghatározását Beckman DU spektrofotométeren végeztük.

A jelenleg folyamatban lévő infravörös vizsgálatokat IKSZ-12-es készülékkel folytatjuk.

Az ultraibolya vizsgálatoknál 1 és 5 cm-es kvarc-küvetákat használtunk. Az extinció értékeit az ismert Lambert-Beer féle összefüggés segítségével számoltuk ki.

$$E = \frac{1}{cd} \log \frac{J_0}{J}$$

- ahol
- c koncentráció/mól/liter/
 - d a küvetta rétegvastagsága /cm/
 - J_0 a belépő fény intenzitása.
 - J a kilépő fény intenzitása

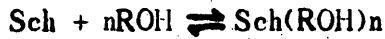
Az oldatok elkészítéséhez használt etanol és hexán az irodalomban leírt ismert módszerek segítségével lett tisztítva.

A vizsgált azometineket kondenzációs reakciók segítségével kaptuk megfelelő aldehidből és primér aminből. Ezek tisztítása sokszori átkristályosítással történt.

A kísérleti eredmények tárgyalása.

Feltételezték [13,19] a Schiff-bázisok oldószersorozatban felvett spektrumának értelmezése alapján, hogy adott koncentrációjú oldószerkeletben a hidroxil-gyököt tartalmazó oldószermolekula és a Schiff-bázis között adott hőmérsékleten egy H-lid kötésű asszociátum keletkezik. Az asszoci-

átumra a következő egyensúlyt alkalmazták :



A tömeghatás törvénye alapján az egyensúlyi állandó :

$$K = \frac{[\text{Sch}(\text{ROH})_n]}{[\text{Sch}][\text{ROH}]^n}$$

ha $a = a$ bemért Schiff-bázis koncentrációja

$b = a$ bemért alkohol koncentrációja

$c_{12} = a$ az asszociátum koncentrációja

akkor az egyensúlyi koncentrációk :

$$[\text{Sch}] = a - c_{12}$$

$$[\text{ROH}] = b - c_{12}$$

$$[\text{Sch}(\text{ROH})_n] = c_{12}$$

így az egyensúlyi állandó :

$$K = \frac{c_{12}}{(a - c_{12}) (b - c_{12})^n}$$

ha $b \gg c_{12}$ akkor $(b - c_{12})^n \cong b^n$ és így

$$K = \frac{c_{12}}{(a - c_{12}) (b)^n}$$

$$\text{ebből} \quad K a b^n - K c_{12} b^n = c_{12}$$

$$K a b^n = c_{12} + K c_{12} b^n$$

$$K a b^n = c_{12} (1 + K b^n)$$

$$c_{12} = \frac{K a b^n}{1 + K b^n} \dots \dots \dots (1)$$

Az oldat extinciója összetevődik :

$$aE = c_{12}E_{12} + (a - c_{12})E_1$$

A c_{12} -t ebből is kifejezzük :

$$aE = c_{12}E_{12} + aE_1 - c_{12}E_1$$

$$aE - aE_1 = c_{12}E_{12} - c_{12}E_1$$

$$a(E - E_1) = c_{12}(E_{12} - E_1)$$

$$c_{12} = \frac{E - E_1}{E_{12} - E_1} \cdot a \dots \dots (2)$$

Az (1) és (2) egyenletekből :

$$a \frac{E_{12} - E_1}{E_{12} - E_1} = \frac{K a b^n}{1 + K b^n}$$

Ebből a K-t kifejezve :

$$K b^n E_{12} - K b^n E_1 = E - E_1 + K b^n E - K b^n E_1$$

$$K(E_{12} b^n - E_1 b^n + E_1 b^n - b^n E) = E - E_1$$

$$K = \frac{E - E_1}{(E_{12} - E) b^n}$$

Logaritmizálva az egyenletet :

$$\log K = \log(E - E_1) - \log(E_{12} - E) - n \log b$$

$$\log K = \log \frac{E - E_1}{E_{12} - E} - n \log b$$

$$\log \frac{E - E_1}{E_{12} - E} = \log K + n \log b$$

Ha a $\log \frac{E - E_1}{E_{12} - E_1} - t$ mint $\log b$ függvényét ábrázoljuk, egyenest kapunk ahol az egyenes iránytangense az n értékét adja meg.

A vizsgálatokat a következő vegyületsorozatra végeztem el:

N, N' bis (szalicilidén) etiléndiamin

N, N' bis (szalicilidén) propiléndiamin

N, N' bis (szalicilidén) butiléndiamin

Az N, N' bis (szalicilidén) etiléndiamin és az etanol között kialakult asszociátum disszociációs egyensúlyának termodinamikai adatait, vagyis a H-hid kötés szilárdságát, az egyensúlyi állandó hőmérséklet függéséből számítottam ki.

Az egyensúlyi állandó logaritmus $1/T$ függvényében egy egyenes ad.

A kapott egyenes iránytangense ismeretében a termodinamikai adatokat az alábbi összefüggések ismeretében kiszámíthatjuk

$$\Delta H = 2,303 \cdot 1,987 \cdot \lg K$$

$$\Delta H = 4,576 \cdot \lg K$$

A termodinamikai potenciál változását, és az entalpia változását a következő összefüggések segítségével lehet számolni,

$$\Delta G = - R T \ln K = - 1,987 \cdot T \cdot 2,303 \cdot \log K$$

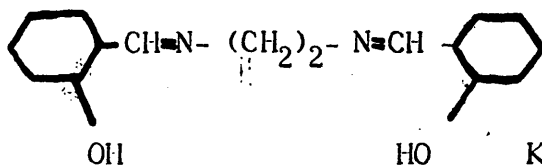
$$\Delta G = - 4,576 \cdot T \log K$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

$$T \Delta S = \Delta H - \Delta G$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$$

A következőkben a mérések eredményei láthatók.



Etanol sűrűsége : 0.7854 g/cm^3

Konc. etanolban : 0.02 g/100 ml

$$c = 0.7468 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Konc. hexánban : 0.02 g/100 ml

$$c = 0.7468 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Mólsúly : 268.32

$$K = 403 \text{ mp}$$

$$T = 288.16 \text{ K}^\circ$$

Etanol hexán, elegyben

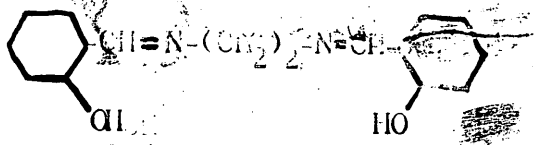
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ mol/lit	$\log I_0/I$	$\log b$	E_1	$\log \frac{E-E_1}{E_{12}-E}$	$K = \frac{E-E_1}{(E_{12}-E) b^n}$
0.08542	0.045	-1.06844	12.05	-1.9152	0.1423
0.17084	0.073	-0.76741	19.54	-1.6404	0.13394
0.34168	0.123	-0.46639	34.27	-1.3558	0.12898
0.68336	0.238	-0.16536	63.73	-1.0476	0.13114

$$E_1 = 3.213$$

$$E_{12} = 739.08$$

$$n = 1.00$$

$$K = 1.3409 \cdot 10^{-1}$$



Etanol sűrűsége : 0,7854g

Konc. etanolban : 0,02g/100

$c = 0,7463 \cdot 10^{-3}$ mol/l

Konc. hexánban : 0,02g/100

$c = 0,7463 \cdot 10^{-3}$ mol/l

Mólsúly : 263, 32

$\lambda = 408 \text{ m}\mu$

$T = 298,16 \text{ K}^{\circ}$

Etanol hexán elegyben :

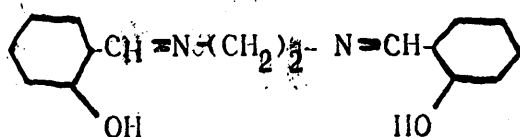
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ mol/lit	$\log I_o/I$	$\log b.$	E	$\log \frac{E-E_1}{E_{12}-E}$	$K = \frac{E-E_1}{(E_{12}-E)b^n}$
0,08542	0,036	-1,06844	8,64	-2,03585	0,10559
0,17084	0,068	-0,76741	18,46	-1,67533	0,12585
0,34168	0,125	-0,46639	33,47	-1,27627	0,12162
0,68336	0,236	-0,16536	63,13	-1,06537	0,12358

$E_1 = 2,677$

$E_{12} = 765,84$

$n = 1,0096$

$K = 1,1916 \cdot 10^{-1}$



Etanol sűrűsége : 0.7854 g/cm^3

Konc. etanolban : 0.02 g/100 ml

$c = 0.7468 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$

Konc. hexánban : 0.02 g/100 ml

$c = 0.7468 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$

Molsúly : 268.32

$\lambda = 408 \text{ nm}$

$T = 308.16 \text{ K}^\circ$

Etanol hexan elegyben :

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ mol/lit	$\log I_o/I$	$\log b.$	E	$\log \frac{E-E_1}{E_{12}-E}$	$K = \frac{E-E_1}{(E_{12}-E)^n}$
0.08542	0.032	-1.06844	8.57	-2.04336	0.09104
0.17084	0.060	-0.76741	16.06	-1.72172	0.10452
0.34168	0.117	-0.46639	31.33	-1.39997	0.10932
0.68336	0.217	-0.16536	58.11	-1.10515	0.10030

$E_1 = 1.6066$

$E_{12} = 777.91$

$n = 1.0707$

$K = 1.0129 \cdot 10^{-1}$

A H-hid kötésre jellemző termodinamikai adatok az N, N'-bis (szalicilidin) propiléndiamin esetében.

T K°	L/T	K	log K
288,16	0,003470	0,13409	-0,87260
298,16	0,003354	0,11916	-0,92387
308,16	0,003245	0,10129	-0,99444

$$\lg \alpha = 545,45$$

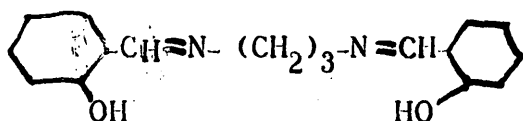
$$\Delta H = -0,303 \cdot 1,987 \cdot 545,45$$

$$\Delta H = -2,495 \text{ Kcal / mol}$$

$$\Delta G = -4,576 \cdot T \log K$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$$

T K°	G Kcal/mol	S cal/fok
288,16	1,1506	-12,65
298,16	1,2605	-12,59
308,16	1,4022	-12,64



Etanol sűrűsége : 0.7857 g/cm^3
 Konc. etanolban : $0.70985 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$

$$c = 0.02 \text{ g/100 ml}$$

Konc. hexánban : 0.02 g/100 ml

$$c = 0.70985 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Molsúly : 282.34

$$\lambda = 406 \text{ nm}$$

$$T = 298.16 \text{ K}^\circ$$

Etanol hexán elegyben :

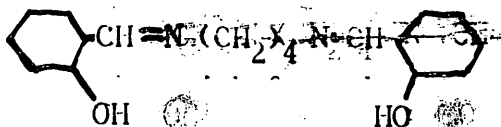
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ mol/lit	$\log I_0/I$	$\log b$	E	$\log \frac{E - E_1}{E_{12} - E}$	$K = \frac{E - E_1}{(E_{12} - E) b^n}$
0.08534	0.058	-1.06885	16.34	-2.15739	0.0594
0.17068	0.088	-0.76777	24.79	-1.81248	0.0843
0.34136	0.143	-0.46674	40.29	-1.50362	0.0776
0.68272	0.270	-0.16577	76.07	-1.15428	0.0789

$$E_1 = 9.298$$

$$E_{12} = 1028.4$$

$$n = 1.137$$

$$K = 7.505 \cdot 10^{-2}$$



Molsúly : 296,374

Etanol sűrűsége : 0.7857 g/cm^3

Konc. etanolban : 0.02 g/100 ml

$c \approx 0.67625 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$

Konc. hexánban : 0.02 g/100 ml

$c \approx 0.67625 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$

$\lambda = 406 \text{ nm}$

$T = 298.16 \text{ K}^\circ$

Etanol hexán elegyben :

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ mol/lit	$\log I_0/I$	$\log b$	E	$\log \frac{E-E_1}{E_{12}-E}$	$K = \frac{E-E_1}{(E_{12}-E)b^n}$
0.08543	0.055	-1.06835	16.26	-2.2451	0.0558
0.17068	0.092	-0.76777	27.21	-1.3850	0.0730
0.34136	0.153	-0.46674	46.43	-1.5812	0.0694
0.68272	0.310	-0.16577	91.68	-1.2563	0.0692

$E_1 = 7.689$

$E_{12} = 1523.1$

$n = 1.033$

$K = 6.685 \cdot 10^{-2}$

Die Untersuchung der Association bei den aromatischen Azomethinen durch ihre UV Absorption Spektren.

Zusammenfassung.

Wir haben die Lösungsmittelabhängigkeit bei den aromatischen o-oxy-Azomethinen in den hexan-ethanol Lösungsgemischen untersucht.

Institut für Allgemeine und Physikalische Chemie Universität. Szeged.

I r o d a l o m

1. Nernst. Z. Phys. Chem. 8,110 (1801)
2. Auwers. Z. Phys. Chem. 42. 512. 629 (1903)
3. Werner. Neuere Anschauungen auf dem Gebiet der Anorganischen Chemie. 2. Auf., 2900. 1909
4. Pfeiffer. Liebigs Ann. Chem. 376, 285 (1910)
5. Moore és Winmill. J.chem. Soc. London 101. 1635 (1912)
6. Hantzsch és Scharf. Ber. Dtsch. chem. Ges. 46. 3570 (1913)
7. Pfeiffer. Liebigs Ann. Chem. 398, 137 (1913)
8. Pfeiffer. Ber Dtsch. chem. Ges. 47,1530 (1914)
9. Sidgwick, Spurrell és Davies. J. chem. Soc. London 107, 1202 (1915)
10. Huggins. Undergraduate Thesis. University of California (1919)
11. Pauling és Brockway. Proceed. nat Acad. Sci. 20. 336 (1934)
12. Hilbert. Wulv. Hendricks és Liddel. J. Amer.Chem. Soc. 58. 548 (1936)
13. Auwers. Z. Phisyk. Chem. 42. 512(1903)
14. Hilbert, Hendricks. Wulf és Liddel. J. Amer. Chem. Soc. 58,548 (1936)
15. Errera és Mdellet. J. Physique Radium / 6. 281 (1935)
16. Hoyer. Z. Elektrochem. 49. 115 (1943)
17. Venkateswaran. Proceedd Indian Acad. Sci. 7. 13 (1938)
18. J. Hires and L. Hack Acta Phys. et Chem. 19 (1959)
19. J. Hires. Acta Phys. et Chem. 120(1958)